

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-219891

(P2000-219891A)

(43) 公開日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	キーワード (参考)
C 1 1 B 3/12		C 1 1 B 3/12	
B 0 1 D 3/00		B 0 1 D 3/00	A
C 1 1 B 13/00		C 1 1 B 13/00	
C 1 1 D 13/00		C 1 1 D 13/00	
D 2 1 C 11/04		D 2 1 C 11/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願平11-113042	(71) 出願人	599055533 アルティン エス. ア. HARTING S. A. チリ サンティアゴ, コンチャリ, アメリ リコ ベスブシオ 2680
(22) 出願日	平成11年4月21日 (1999.4.21)	(72) 発明者	ミゲル アンヘル フェンサリダ ディア ス チリ サンティアゴ, パンアメリカナ ノルテ 6000
(31) 優先権主張番号	8 7 3 / 9 8	(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
(32) 優先日	平成10年4月22日 (1998.4.22)		
(33) 優先権主張国	チリ (C L)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒液石鹸または粗トール油から不飽和物を高効率に回収する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 黒液石鹸またはスキミングからステロールエステル類および脂肪族アルコールを含む不飽和物の効率的分離方法を提供すること。

【解決手段】 原料の脱水、溶融および短絡蒸留塔における蒸留よりなる黒液石鹸およびトール油から不飽和物の効率的な分離プロセス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 黒液石鹸溶液を脱水する工程、

b) 前記脱水した黒液石鹸を分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給する工程、

c) 前記脱水した石鹸を分子蒸留塔または短絡蒸留塔で蒸留する工程、

d) 留出液流を捕集する工程、

e) 残さ液流を捕集する工程

よりなることを特徴とする黒液石鹸の中性化合物を回収する方法。

【請求項2】 前記黒液石鹸溶液の脱水工程が、前記溶液を噴霧乾燥機に供給する工程、前記噴霧溶液を150～250℃の温度において熱ガス流と接触する工程、および脱水石鹸液流を捕集する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、前記溶液を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールのある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、および脱水石鹸液流を捕集する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、以下の工程：

a) 前記溶液を遠心分離する工程、

b) 遠心分離から得られる前記軽質相を捕集する工程、

c) 前記軽質相を噴霧乾燥機に供給し、前記噴霧軽質相が150～250℃の温度において熱ガス流と接触する工程、

d) 脱水石鹸液流を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、以下の工程：

a) 前記溶液を遠心分離する工程、

b) 遠心分離から得られる前記軽質相を捕集する工程、

c) 前記軽質相を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールのある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

d) 脱水石鹸液流を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、以下の工程：

a) 前記溶液を1以上の不鹼化性化合物と混合する工程、

b) 前記混合液を遠心分離する工程、

c) 遠心分離の軽質相を捕集する工程、

d) 前記軽質相を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールのある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

e) 脱水石鹸液流を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、以

下の工程：

a) 前記溶液を遠心分離する工程、

b) 前記遠心分離の前記軽質相を捕集する工程、

c) 前記軽質相を1以上の不鹼化性化合物と混合する工程、

d) 前記軽質相を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールのある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

e) 脱水混合液流を捕集すること工程

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記黒液石鹸溶液の前記脱水工程が、以下の工程：

a) 前記黒液石鹸溶液を1以上の不鹼化性化合物と混合する工程、

b) 前記混合液を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールのある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

c) 脱水混合液流を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記脱水石鹸または前記脱水混合液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄膜として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が150～400℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7または8記載の方法。

【請求項10】 a) トール油またはその副生成物を苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液あるいはそれらの混合物を用いて中和する工程、

b) 前記中和とトール油またはその中和副生成物を脱水する工程、

c) 前記中和とトール油またはその中和副生成物を分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給する工程、

d) 前記中和し脱水したトール油またはその中和し脱水した副生成物を分子蒸留塔または短絡蒸留塔で蒸留する工程、

e) 留出液流を捕集する工程、

f) 残さ液流を捕集する工程

よりなることを特徴とするトール油またはその副生成物の中性化合物を回収する方法。

【請求項11】 中和トール油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、前記中和とトール油またはその中和副生成物を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールの間に

ある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、および前記中和し脱水したトール油またはその中和し脱水した副

生成物を捕集する工程を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、前記溶液を噴霧乾燥機に供給する工程、前記噴霧溶液を150～250℃の温度において熱ガス流と接触する工程、および中和し脱水したトル油またはその中和し脱水した副生成物を捕集する工程を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項13】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、以下の工程：

- 前記中和トル油またはその中和副生成物を遠心分離する工程、
- 遠心分離から得られる前記軽質相を捕集する工程、
- 前記軽質相を噴霧乾燥機に供給し、前記噴霧軽質相を150～250℃の温度において熱ガス流と接触する工程、
- 中和し脱水したトル油流またはその中和し脱水した副生成物を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項10記載の方法

【請求項14】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、以下の工程：

- 前記中和トル油またはその中和副生成物を遠心分離する工程、
- 遠心分離から得られる前記軽質相を捕集する工程、
- 前記軽質相を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールの間にある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、
- 中和し脱水したトル油流またはその中和し脱水した副生成物を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項15】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、以下の工程：

- 前記中和トル油またはその中和副生成物を1以上の不揮発性化合物と混合する工程、
- 前記混合液を遠心分離する工程、
- 遠心分離の前記軽質相を捕集する工程、
- 前記軽質相を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールの間にある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

および脱水混合液を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項16】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、以下の工程：

- 前記中和トル油またはその中和副生成物を遠心分離する工程、
- 遠心分離の前記軽質相を捕集する工程
- 前記軽質相を1以上の不揮発性化合物と混合する工程、
- 前記混合液を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールの間にある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、

および脱水混合液を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項17】 中和トル油またはその中和副生成物の前記脱水工程が、以下の工程：

- 前記中和トル油を1以上の不揮発性化合物と混合する工程、
- 前記混合液を、蒸発器の蒸発表面の温度が100～250℃の間にありかつ前記蒸発器の圧力が100～1000ミリバールの間にある流下フィルム形蒸発器に供給する工程、
- 脱水混合液を捕集する工程

を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項18】 前記中和し脱水したトル油流またはその中和し脱水した副生成物あるいは前記脱水混合液が、加熱された蒸発垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄膜として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が150～400℃の間の温度に加熱されおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項10、11、12、13、14、15、16または17項記載の方法。

【請求項19】 前記留出液を、苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と混合し、かつ100～300℃の温度で15分間加熱し、非水溶液相を分離すること、および、該表面層を捕集することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項20】 前記留出液を、苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と混合し、かつ100～300℃の温度で15分間加熱し、非水溶液相を分離すること、および、該表面層を捕集することを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項21】 前記留出液を、苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と混合し、かつ100～300℃の温度で15分間加熱し、非水溶液相を分離すること、および、該表面層を捕集することを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項22】 前記留出液を、苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と混合し、かつ100～300℃の温度で15分間加熱し、非水溶液相を分離すること、および、該表面層を捕集することを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項23】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄膜として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50～200℃の間の温度に加熱されおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項24】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、

回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項25】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項26】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項27】 前記非水溶液相が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項28】 前記非水溶液相が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項29】 前記非水溶液相が、加熱蒸発の垂直表面

面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項21記載の方法。

10 【請求項30】 前記非水溶液相が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項22記載の方法。

20 【請求項31】 前記残さ液が、前記供給液中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項23、24、25、26、27、28、29または30記載の方法。

【請求項32】 前記残さ液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100〜250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項23、24、25、26、27、28、29または30記載の方法。

30 【請求項33】 前記留出液が、前記供給液中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項32記載の方法。

【請求項34】 前記蒸留液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項32記載の方法。

【請求項35】 前記残さ液が、前記供給液中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項36】 前記残液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項34記載の方法。

【請求項37】 前記留出液が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項38】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50～200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項36記載の方法。

【請求項39】 前記残液が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項38記載の方法。

【請求項40】 前記留出液または残液が、80重量%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項33、35、37または39記載の方法。

【請求項41】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項42】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項43】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、

回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項10記載の方法。

10 【請求項44】 前記留出液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項16記載の方法。

20 【請求項45】 前記軽質液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項19記載の方法。

30 【請求項46】 前記軽質液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項20記載の方法。

40 【請求項47】 前記軽質液が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100～250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残液が、塔底から捕集されることを特徴とする請求項21記載の方法。

50 【請求項48】 前記軽質液が、加熱蒸発の垂直表面、

回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100〜250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項22記載の方法。

【請求項49】 前記留出液流が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項41、42、43、44、45、46、47または48記載の方法。

【請求項50】 前記留出液流が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項41、42、43、44、45、46、47または48記載の方法。

【請求項51】 前記残さ液流が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項50記載の方法。

【請求項52】 前記残さ液流が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100〜250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項50記載の方法。

【請求項53】 前記留出液流が、供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項54】 前記留出液流が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が50〜200℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項52記載の方法。

【請求項55】 前記残さ液流が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項54記載の方法。

【請求項56】 前記残さ液流が、加熱蒸発の垂直表面、回転スクレーパー、および前記表面から100cm以下に配置された内部コンデンサーが備えられた分子蒸留塔または短絡蒸留塔に供給され、前記供給物質が、前記蒸発器表面に供給され、加熱されている間に薄層として前記表面に延展され、前記加熱蒸発表面が100〜250℃の間の温度に加熱されおおよそ0.5ミリバール以下の圧力にあることにより、前記留出液が、内部コンデンサーから捕集され、また、前記残さが、塔底から捕集されることを特徴とする請求項54記載の方法。

【請求項57】 前記留出液流が、前記供給液流中のステロール含有量に相対して60%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項56記載の方法。

【請求項58】 前記留出液流または残さ液流が、80重量%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項51、53、55または57記載の方法。

【請求項59】 前記留出液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留出液流を捕集することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項60】 前記留出液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の蒸留液流を捕集することを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項61】 前記留出液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留出液流を捕集することを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項62】 前記留出液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留出液流を捕集することを特徴とする請求項18記載のトル油またはその副生成物の中性化合物の取得方法。

【請求項63】 前記軽質液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留出液流を捕集することを特徴とする請求項19記載の方法。

【請求項64】 前記軽質液流が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留出液流を捕集することを特徴とする請求項20記載の方法。

【請求項65】 前記軽質液が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留留液流を捕集することを特徴とする請求項21記載の方法。

【請求項66】 前記軽質液が、リボイラーおよびコンデンサーを備えた分留塔のカラムに供給され、前記分留塔、前記リボイラーおよび前記コンデンサーが1ミリバール以下の圧力にあり、かつ1以上の留留液流を捕集することを特徴とする請求項22記載の方法。

【請求項67】 留留液流が、80重量%以上のステロール類を含有することを特徴とする請求項39、60、61、62、63、64、65または66記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、黒油石鹸または粗トール油(CTO)もしくは粗トール油の蒸留から得られる留分より医薬品または栄養剤の製造原料として使用できる中性化合物を回収する高効率プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】 1. 黒油石鹸およびトール油(またはトール油)の起源、組成および用途

黒油石鹸は松およびその他の木材のクラフトパルプ製造プロセスの副生成物である。代表例を挙げると、クラフト製法プロセスでは、木材チップが苛性ソーダおよび亜硫酸ソーダを含む水溶液中170°Cで2時間蒸解または加熱処理される。蒸解により木材チップから脱リグニンセル、セルロースパルプ、ロジンソーダ石鹸、脂肪酸ソーダ石鹸、リグニン分解生成物および木材に存在する他の一部の化学成分が生成する。この条件では、セルロースは安定で黒液中に懸濁して残存している。パルプ化工程の最終段階で、セルロースパルプを黒液から分離し、洗浄する。洗浄パルプはそのまま使用するか、あるいはさらに加工される。

【0003】 黒液として知られる蒸解液は、経済的および環境的両理由から回収しなければならない。この目的のために、代表例を挙げると、黒液は固形物含有量が23~32重量%になるように濃縮され、これにより脂肪酸石鹸、ロジン石鹸および石鹸中に溶解している他の疎水性化学品が反応容器の表面に浮遊してくるため、これらを除去するか、あるいは上澄みを掬い取る(スキミングする)。ここでスキミングと命名したが、この用語は本発明において黒油石鹸あるいは黒油石鹸溶液の同義語として使用する。その理由は、スキミングは少量の過性固体を有する濃縮水溶液であることによる。

【0004】 スキミングは通常30~50%の水を含有する。スキミング固体は脂肪酸ソーダ石鹸とロジンソーダ石鹸、エステル、ステロール、スタノール、脂肪酸アルコール、ワックス、テルペンのような一連の疎水性化合物、硫酸ソーダのような少量の無機塩、および残存黒油

の複合混合物である。これらのスキミングの疎水性化合物あるいは黒油石鹸固形物は、不純化石鹸成分(unsaponifiable fraction)あるいはアンサップス(unsaps)として知られている。時として、これらのアンサップス(不純化合物)はスキミング固形物の30%以下あるいはそれ以下である。

【0005】 スキミングは燃料油として使用することができる。その発熱量は燃料オイルの発熱量の半以下である。このものはトール油を改善することによりグレードアップできる。このことは、硫酸を添加し水相から油相を回収することによりなされる。このような油状物は粗トール油(CTO)として知られている。次いで、CTOは一連の真空蒸留に付けられ、ヘッド(HEADS)と称される不純物と脂肪酸に富んだ軽質留分; 脂肪酸、トファ(TOF A)もしくはトール油脂肪酸(Tall Oil Fatty Acid)、(これらはCTOから得られる最も有用な生成物である); ロジン酸もしくはトラ(TORA)、トール油ロジン酸(Tall Oil Rosin Acid); 多くの工業的用途を有するデーチーオウ(DTO)もしくは蒸留トール油(Distilled Tall Oil); および蒸留ボトム(缶出液)のピッチ(PITCH; 燃料またはアスファルトエマルジョン製造用の添加成分として使用される)を生成する。トール油の蒸留工程は先行技術で広く知られている。

【0006】 スキミング中の不純物(unsups)の存在は粗トール油(CTO)およびその副生成物(TORAおよびTOFA)の性質を著しく低減し、それがトール油生成物の最終純度 に反映する。ここにトール油の純度は通常CTOの低い酸価(acid number)により検定される。不純物含有量の多いCTOは低酸価のピッチが(50%にも及ぶ)高割合に形成されているので真空蒸留という手段では経済的に精製することができない。ステロール、スタノール、脂肪酸アルコールその他のアルコール官能基をもつ不純物の成分は、石鹸の酸性化の過程で脂肪酸と結合してエステルを生成することができ、かくしてCTOの洗浄、乾燥および貯蔵工程の存在する。大部分のニステルは揮発度が低く、蒸留工程で高割合のピッチを生成し、これによりトール油脂肪酸(TOFA)留分中の有用な脂肪酸が損なわれる。エステル化されない不純物は通常揮発度が高く、脂肪酸とともに流出し、TOFAの酸価を下げるため、その酸価を低減する。それゆえ、CTOおよびその副生成物の酸価を高めるために、スキミングを精製し、不純物を除去するが分離することが必要となる。

【0007】 このようにして、多くの精製技術が開発されてきた。その第1の目的は中性化合物の質および量両方の効率的な回収を犠牲にしても精製石鹸を得ることにある。しかしながら、最近、中性化合物のいくつかの成分、特に不純物中に相当な割合で見られるステロール、スタノール、および下コサノールとテラコサノールのようなある種の脂肪酸アルコールの新しい用途や利

用方法が明らかとなった(表1)。ステロールは遊離のものであってもエステル化されていても重要な制癌様剤であることが明らかにされ、この目的のための適用例が米国特許第5,279,041号に記載されている。スタンールの類似体はコレステロールの血漿値を低減するための食餌調理にかなり利用されている。その目的のために遊離スタンールの用途が米国特許第5,224,887号に見られ、またそれと同一目的のためにスタンールエステルの適用例が米国特許第5,502,887号に見られる。

【00008】

【表1】不飽和物の平均組成

化合物	重量%
3,5-シトスタジエン-3-オン (3,5 sitostadiene-3 ona)	0.6
4-ステリグマステン-3-オン	0.5
α シトステロール	0.6
β -シトスタノール	7.5
β -シトステロール	21.0
カンベスタノール	0.6
カンベステロール	2.1
シクロアルテノール	0.5
ドコサノール	4.4
エイコサノール	3.6
エルゴステロール	0.2
スクアレン(Esqualene)	1.6
脂肪族アルコールエステル	6.1
ステロールエステル	13.7
ヘキサコサノール	0.2
メチレンシクロアルテノール	0.4
ビマワール	0.7
ビマロール	2.1
ステリグマスタン-3-オン (Stigmastan-3-ona)	0.3
テトコサノール	2.5
その他	30.8

【0009】脂肪族アルコール、特にドコサノールおよびテトラコサノールについては、それらが抗炎症剤および抗ウイルス剤兼として顕著な薬理学的特性を示すので大いに興味をもたれている。薬理学的目的とするこのタイプのアルコールの用途は多くの米国特許に開示されている(米国特許第4,874,794号；同第3,031,376号；同第5,534,554号；同第5,071,879号；および同第5,166,219号)。それゆえ、近い将来において不飽和物は、黒液石鹸あるいはC T O(粗トル油)の精製副生成物に代わり第1位の興味ある生成物として考えられることになるであろう。それにもかかわらず、石鹸品質においては精製方法が重要であるから、既知のこれらの方法は高品質の不飽和物を効率的に回収するのに多くの不利な点を有している。

【0010】1978年まで、一連の黒液石鹸精製方法

の多くは有機溶媒による不飽和物の抽出に基づいて発達してきた。米国特許第2,866,739号のみが190~230℃の温度で水蒸気蒸留を行ってトル油蒸留のピーチからステロールおよび脂肪族アルコールを留出させ、次いで真空精留を行うという別の方法を開示している。この方法は、高温で水蒸気を利用することから有用化合物の熱的および酸化的劣化といった多くの欠陥を有するが、とりわけ、この方法は蒸留精製物中に相当量のステロールエステルを分離することができない。

10 【0011】溶媒を使用する抽出方法については、溶媒含有量に対する環境規制が厳しくなり、実施することが技術的に困難になってきている。それゆえ、放出量や溶媒含有量の許容限界よりもかなり内側に維持すること

で、これら不飽和物の抽出方法の評価が上がる。

【0012】これに代わる一つの液体溶媒を使用する不飽和物の抽出方法として、米国特許第4,422,966号は、臨界値以上の炭化水素化合物、主としてエチレンによってトル油の不飽和物を抽出する方法を開示している。この方法もまた溶媒および高圧を利用する際に内在する難しさがあり、このことが大気中のエチレン放出レベルを環境管理法の許容値以内に維持しているという評価を、さらに大きく上げる。

20 【0013】米国特許第4,076,700号は、スキミングとトル油石鹸の精製方法を開示している。この方法は、これらスキミングまたはトル油石鹸を、230~310℃の温度と1mmHgの圧力で薄膜蒸発装置に給送することとなる。第1ステップとして、水および不飽和物の特定できない軽質留分(おそらくステロールと遊離の脂肪族アルコール)が留出される。次いで、脱水されかつ部分的に精製された石鹸が徹底的に鹸化され、ステロールと脂肪族アルコールへの加水分解が進行する。原料を徹底的に鹸化する理由は、開示された方法にあっては蒸留によりエステル化合物を分離することができないからである。しかしながら、後段に記載している本発明の方法によれば、混合物を鹸化することなく蒸留によってエステル化合物を分離することができる。

30 【0014】この得られた混合物は酸性化され再び薄膜蒸留塔で蒸留され、脂肪酸および異性化したロジン酸が得回収される。この方法の1つの変形として、スキミングとトル油石鹸がまず徹底的に鹸化されてステロールエステルを加水分解し、次いでそれらを上記した工程に供する方法がある。この開示方法の主たる不利点の一つは、蒸留によってステロールエステルを分離することができないことである；このために高温かつ圧力下の徹底的な鹸化を必要とする。水および不飽和物の両方の蒸留には多くの問題がある。まず第1に、それは真空系に膨大な負担を負わせることになり、真空系に到達する能力を非常に制限する。さらに、不飽和物と水分との同時蒸留は前者がコンデンサー(凝縮器)中で炭化を引き起こし、それが後者の回収を大きく妨害する。鹸化がアル

コール性溶液中起こること、分離が困難なエマルジョンがコンデンサー中に形成され、このような不凝化物を取り出すために後で精製作業を実施する必要がある。さらに、留出液中の水の割合が多いことが石鹸の溶融温度以上の加熱を要し、これが原因となって石鹸が蒸留塔の壁に付着する。この問題を軽減するために、蒸留塔は実際的に許容誤差レベルのスクレーパーを有し、機械的な問題とこれによる過大のエネルギー消費を伴うが約1000 rpmで回転している。

【0015】米国特許第4,151,160号は、トル油不凝化物の分離方法を開示している。この方法は亜鉛や鉛のような金属カチオン石鹸を形成し、次いで約250°Cの温度および0.5mflg以上の圧力で通常の減圧蒸留を行うことからなっている。この方法にはステロールエステルとの分離工程は含まれておらず、また、同時に実施される中和反応により生じる水の存在と、水と不凝化物の蒸留工程が上記したように真空系の運転と生成物で同じ問題を引き起こす。本発明で記載した不凝化物の分離方法は、先行技術で知られたプロセスに固有のすべての問題を解決し、これらの不凝化物を回収するのに非常に効率のよい方法を提供することである。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】2. 発明プロセスの課題

本発明の第1の目的は、ステロールエステルや脂肪酸アルコールを含む黒濁石鹸あるいはスキミングから不凝化物の効率的な分離方法を提供することにある。この方法は、(1) スキミングを10%重量以上の水分率まで脱水または乾燥し、(2) 短絡蒸留塔(short pass distillation column)で乾燥スキミングを蒸留することよりなる。このために、室温では固体の乾燥スキミングを150~300°Cの間で溶融し、この状態で短絡蒸留塔に送り込む。ここで、乾燥し溶融されたスキミングを150~400°Cの温度に加熱する。この蒸留塔のコンデンサーは50~200°Cの温度、蒸留塔の0.5ミリアール以下の圧力としている。(3) 本質的に石鹸を含まない留出液を捕集し、(4) 本質的に残さを含まない中性化合物を捕集することよりなる。

【0017】本発明の第2の目的は、粗トル油(CTO)またはそのCTOの通常の精製工程を経て得られるその副生成物のいくつかから、例えば、CTOの通常の真空蒸留によって得られる留分TORA(トル油ロジン酸)、TOFA(トル油脂肪酸)、DFO(蒸留トル油)、HEADS(ヘッド)およびPITCH(ピッチ)から、不凝化物の効率的な分離方法を提供することにある。この方法は、(1) 粗トル油(CTO)またはいくつかのその副生成物を苛性ソーダまたは苛性カリ、あるいはそれらの混合物を用いて中和すること；(2) CTOまたはいくつかのその中和された副生成物を10%重量以下の水分率のレベルまで脱水すること；(3) CTO、またはいくつかのその中和もしくは乾燥した副生成物を短

絡蒸留塔で蒸留することにある。このために、室温で固体のCTOあるいはいくつかのその中和し乾燥した副生成物を150~300°Cの間で溶融し、この状態で短絡蒸留塔に供給する。ここで、この供給した生成物が150~400°Cの温度に加熱される。この蒸留塔のコンデンサーの温度は50~200°Cであり、蒸留塔の圧力は0.5ミリアール以下である。(4) 本質的に石鹸を含まない留出液を捕集し、(5) 本質的に残さを含まない中性化合物を捕集することよりなる。

【0018】鹸化と中和の違いを述べておくことは重要なことである。鹸化はエステル基の切断であり、同時にこのエステルからの脂肪酸もしくはロジン酸の塩を、それらの鹸化以前の混合物中で遊離の状態にある脂肪酸もしくはロジン酸に加えて生成する。ところが、中和は混合物の中和以前に混合物中に遊離している脂肪酸もしくはロジン酸の塩を生成する。

【0019】スキミングまたは中和トル油の蒸留前の脱水が、存在する水および不凝化物の同時蒸留に生じるすべての問題を排除する。これらの脱水物質を分子蒸留システムあるいは短絡蒸留システムに供給することによりステロールエステルおよび脂肪酸アルコールを回収することができる。このことは、これまで知られていない先行技術の蒸留方法によって達成できるものではない。

【0020】先行技術で広く知られている乾燥プロセスによりスキミングまたは中和粗トル油(CTO)の脱水が行われる。噴霧乾燥、および蒸生または減圧下の疎液もしくは薄層膜蒸発が、それぞれ異なる実施例で以下に例示されているように、特に水の除去に好適である。

【0021】上記したように、中性物質を同時に除去して乾燥する不利益の一つは、混合物の溶融温度の上昇によりその含水量が低下するにつれて石鹸が固化することであった。

【0022】本発明において、流下フィルム形蒸発器で乾燥する前に石鹸または中和トル油に不凝化性物質を添加すると、特に、乾燥工程の間、混合物を適度の流動状態に保つために必要な温度を下げることができ、意外なほど低温にすることができることを見出した。すなわち、約10%の中性化合物を添加すると、常圧で130°Cまで蒸発温度を下げる事ができる。

【0023】本発明に記載された方法によって得られる中性物質は、温かな温度で石鹸の流動性を保つのに適切な不凝化性化合物となる。これら中性物質のワックス留分が比較的手軽に使用できる。チー-特許第85/1998号がこれらのワックスの回収方法を開示している。

【0024】同様に、原料から遠心分離により含む成分を手軽に除去することができる。すなわち、例えば、黒濁石鹸あるいは中和トル油溶液またはトル油副生成物の単独もしくは不凝化性化合物との混合物を加熱脱水する前に、それらを遠心分離してその含水部分を除くことができる。管状または円盤状の遠心分離機でこの遠心

分離工程が行われる。

【0025】本発明の他の目的は、黒液石鹸溶液または中和トル油もしくは中和トル油副生成物から濃縮ステロールを回収する方法を提供することにある。そのため、本発明により得られた不純物は、分子蒸留塔または短絡蒸留塔で蒸留される。この操作は、所望の純度を有するステロールの留出液が得られるまで繰り返される。それぞれ純度レベルが96%と98%の濃縮ステロールの取得例が実施例9および10に記載されている。この目的は、実施例11に示されているように通常の蒸留塔で良質分留により達成することもできる。

【0026】前述したように、本発明の優れた点の一つはステロールエステルや脂肪族アルコールを含むすべての中性もしくは不純化性化合物を蒸留により単離することにある。本発明以前では、このことは先行技術に記載されている蒸留プロセスにより達成することはできず、不可能であった。これに反して、もしこれらのエステルから遊離の脂肪族アルコールおよびステロールを取得したければ、本発明に記載された方法によって得られる中性もしくは不純化性物質を苛性カリまたは苛性ソーダ、あるいはそれらの混合物を用いて加水分解すればよい。

【0027】蒸留によって得られる中性留分の加水分解は黒液石鹸の加水分解工程よりも効率的である。というのは、反応剤が黒液石鹸中に存在するエステルの1重量%に対してエステルの約15重量%と含有量の多い留分に濃縮されているからである。代表例を挙げると、黒液石鹸から得られる不純化物は、本発明によってそれらは分子蒸留塔または短絡蒸留塔によって留去されるが、およそ5~20%のエステルを含有している。この操作は、約95重量%の濃度のエステル留出液が得られるまで繰り返すことができる。すなわち、加水分解に供せられる留出液中のエステル濃度は、黒液石鹸中のエステル濃度よりも多く、ほとんどその100倍に及ぶ。本発明の今一つの利点は、原料中に存在するエステルの加水分解に使用される条件が非常に厳密であるということである；それゆえ、原料石鹸エステルが加水分解されると、有用な脂肪酸が劣化する。これに反し、本発明においては、エステルは留去され、黒液石鹸が消費的な加水分解にさらされることはない。

【0028】本質的に中性化合物を含まない石鹸留分が、同様に開示方法の副生成物としても得られる。もし所望するならばこれらの石鹸は酸性化して高品質のトル油に変換することができる。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明において、「本質的に中性化合物を含まない中性化合物」という用語は、本発明に記載した方法によって黒液もしくはトル油の石鹸から誘導または回収される単一の中性化合物または中性化合物の混合物を意味する。それらは1重量%以下の脂肪

酸もしくはロジン酸の石鹸を含有する。

【0030】「本質的に中性物質を含まない石鹸」という用語は、本発明において記載した方法によって黒液もしくはトル油の石鹸から回収される脂肪酸もしくはロジン酸の石鹸を含有する混合物を意味する。その中性化合物含有量は、黒液もしくはトル油の石鹸が本来含有する中性化合物の20重量%以下である。

【0031】黒液もしくはトル油の石鹸中の中性化合物または不純化成分は、以下の方法によってこれらの石鹸から得られる関連物質のことを意味している。すなわち、後段に記載するように、中和黒液もしくはトル油の石鹸サンプルは8%以下の水分率レベルまで脱水される。次いで、この脱水サンプルはソックスレー抽出器中で分析級のヘキサンを用いて48時間抽出される。このヘキサン抽出液は脱溶保され、脱溶液物は脱水サンプル中の100%中性化合物に等しい。

【0032】トル油の中和は以下の方法によって行われる。トル油サンプルは同容量の20%苛性ソーダまたは苛性カリ水溶液と混合される。この混合物（液）は5時間還流される。結果として得られる混合液は中和トル油である。

【0033】

【発明の実施の形態】 3. 図面の説明

その目的のために、短絡蒸留塔または分子蒸留塔を使用する。本発明の操作条件において、それは黒液石鹸、トル油石鹸あるいはトル油から誘導される石鹸からすべての中性化合物を効率的に分離する。真空薄層蒸発を含む真空蒸留塔において、凝縮表面への距離は、操作圧力に対応する分子の平均自由行程よりもはるかに大きい。このことが逆に効率に影響を与え、同時に、それが真空製造システムに膨大な負担をかけることになる。その理由は、これらの装置の操作圧力が普通で1ミリバール以上であることによる。そこでは、低揮発性の成分を分離するために温度を上昇しなければならぬが、多くの場合、留出液の品質が損なわれるので、そのことは不可能である。

【0034】しかし、分子蒸留塔では、凝縮器に到達する真空行程は、凝縮器が蒸発器から短い距離つまり蒸留分子の平均自由行程よりも少しだけ長い距離で隔てられているから妨害されない。通常、分子蒸留器において、分子の平均自由行程は2、3センチメートルである。それにもかかわらず、より高い蒸留速度を達成するために、蒸発表面と凝縮器表面間の距離は平均自由行程よりも少しだけ長くなっている。工業的規模の分子蒸留塔では、操作圧力が0.001ミリバールの値に達することすらある。短絡蒸留塔（蒸留器と凝縮器の表面が近い）は本発明の目的には適切である。このような表面が近いといわれるとき、これら表面間の距離がおよそ100センチメートル以下である（およそ3~50センチメートルの間が好ましい）ことを意味する。短絡蒸留塔は多くの点で分子

蒸留器の運転システムと非常によく似ている。

【0035】平板、回転その他のスクレーパーを有するかまたはもたない流下フィルム形短絡蒸留塔、短絡蒸留塔、遠心分離機、多段短絡蒸留塔その他の本発明の目的のために適切なタイプの蒸留塔である。必要に応じて、多段分り蒸留塔を中性物質を分離するために使用すると、以上の異なった組成の中性留出液流を取得することが可能であることを指摘しておく。

【0036】図1は本発明において使用されるスクレーパー整流板(scraper distributor)を備えた短絡蒸留塔を示す(11C株式会社で入手できる)。

【0037】図1は、熱源流体が内部に流れている中空の内部コンデンサー(凝縮器)3の近くに蒸発器2を配置した短絡蒸留塔1を示す。この伝熱流体の熱源は示されていない。原料5は塔頂から原料を液状に保つように伝熱流体を循環させている重隔壁を配したフィーダー(供給装置)6へ供給される。加熱熱源は示されていない。この原料5は、フィーダー6から蒸留塔1へ熱流体(示されていない)により加熱されたライン37を通じて流れ、蒸発器表面2へ流下し、回転しているスクレーパー整流板7がこの原料5を蒸発器表面2に延展する。蒸発器1の塔頂の近くにある速度制御装置を備えたモーター8は軸および回転スクレーパー整流板11を回転させる。重力と回転スクレーパー整流板7の効果が一緒になって蒸発器表面2が薄くて均一な層で覆われる。この薄層は蒸発器表面で、蒸留塔ジャケット11に伝熱流体を循環することににより加熱される。この伝熱流体は熱源12の中で加熱され、ライン13を経て入り、蒸留塔ジャケット11のライン14を経て出て行く。蒸留塔ジャケット11における伝熱流体の温度は、蒸留塔1の内部コンデンサー3の伝熱流体温度よりも一般に50℃高い。適切な伝熱流体としては、水、加圧水、蒸気、エチレングリコール、油、特殊熱流体またはそのようなものを挙げることができる。

【0038】蒸発器表面2と内部コンデンサー3間の空間15は、二重隔壁の冷却トラップ21に接続された真空回路16により排気される。その中に、冷媒(例えば、液体空気あるいはドライアイス-イソプロパノール混合物)が入れている。真空と熱の組み合わせにより、揮発性の成分が薄層から飛び出し空間15を横切って内部コンデンサー3上に凝縮する。比較的低揮発性の成分は、冷却トラップ中に捕捉される。図示されていない留出液は、蒸発器表面2の上を薄層として流下し、図には出ていない熱流体の循環により加熱された回路35を経てフラスコ19に到達する。留出液は、内部コンデンサー3の外表面に沿って流下し、図には出ていない熱流体の循環により加熱された回路36を経てフラスコ25に到達する。排気ガスフィルターを備えた出114で冷却トラップ21に接続された回転式ベーン(仕切板)真空ポンプ(図示されていない)は、空間15を真空にする。圧力検知器26は、電気信号を圧力計に伝達し、この空間15の圧力を指示する。真空ボ

ンプ入口に配置された微計測バルブ34は、空気、不活性ガス、または窒素の流入を制御して圧力を調整する。蒸留塔1およびその付属装置は基礎土台上の金属軸受けに固定される。電気パネル(図示されていない)は、圧力検知器、モーター、拡散ポンプ、真空回転ポンプおよび伝熱流体の加熱源と接続している。

【0039】

【実施例】4. 実施例

実施例1

10 噴霧乾燥機中の黒液の乾燥

33.7重量%の含水量と12.4重量%の不純物または中性物質を有する黒液石鹼590kgを276kgの軟水とN I R O噴霧乾燥機の供給コンテナー中で混合した。次いで、この混合物を均質化(ホモゲナイズ)し、50℃で加熱した。

【0040】入口燃焼ガス流の温度を、200~220℃に調節し、黒液石鹼溶液を平均流速192kg/hrで供給した。出口ガスと蒸気混合体の温度は107~114℃の間を上下し、乾燥基準で1.0%の平均水分率と乾燥石鹼基準で18.7%の不純物を含む流速87kg/hrの乾燥黒液石鹼を得た。この乾燥操作は常圧で行った。

【0041】実施例2

10 薄膜蒸発器中の黒液石鹼の遠心分離と乾燥

含水量33.2重量%の黒液石鹼100kgを秤量し、1000rpmで30分間遠心分離した。水分率が約27.3%を含む軽質相を回収し、0.15m²の伝熱表面を有する薄膜蒸発器に7kg/hrの速度で供給した。この蒸発器は、薄膜蒸発器の内壁から0.5mmの間隔において1000rpmの速度で回転しているスクレーパーナイフを備えている。黒液は50℃で供給され、表面温度210℃、カム圧力(蒸留塔の塔圧)500ミリバールの薄膜蒸発器に接触した。この薄膜蒸発器から出てくる黒液石鹼は平均水分率1.0重量%であった。

【0042】実施例3

10 不純物性物質と混合した黒液石鹼の薄膜蒸発器中の乾燥

含水量33.2重量%の黒液石鹼100kgを秤量し、実施例5に記載されているようにして得た不純物10kgと混合した。次いで、それらを0.15m²の伝熱表面を有し、薄膜蒸発器の内壁から0.5mmの間隔において1000rpmの速度で回転しているスクレーパーナイフを備えた薄膜蒸発器に5kg/hrの速度で供給した。黒液石鹼と不純物の混合物は50℃で供給され、表面温度150℃、カム圧力200ミリバールの薄膜蒸発器に接触した。この薄膜蒸発器から平均水分率1.0重量%の脱水混合物が流出してきた。

【0043】実施例4

苛性ソーダを用いるトル油の中和

不純物性の含有率17.0重量%の75℃で溶融したC T O(対トル油)100gを攪拌装置と還流冷却器を備えた250mlのフラスコ中に徐々に注入した。これには90℃に保った25.0重量%の苛性ソーダ水溶液50gが入れられていた。得られた混合物を還流下に5時間保持した。

【0044】混合物の25gを取り出し、ヘキサン60mlを

用いて4回抽出した。このヘキサン抽出液を4000rpmで遠心分離し、減圧下にて回転蒸発器（ロータリーエバポレーター）で脱溶媒した。この残さ1gを秤量し、その酸価（acid number）は1.5であった。

【0045】実施例5

黒液石鹸の乾燥蒸留塔における蒸留

黒液石鹸10gを100mlのビーカーに秤量し、これを125℃のオーブン中で5時間乾燥した。水分百分率を測定したところ33.7%であった。次いで、乾燥黒液石鹸25gをソックスレー抽出器中でヘキサン200mlを用いて48時間抽出した。このヘキサン抽出液を脱溶媒し、不純化性物質塊4.7gを回収した。

【0046】同様に、黒液石鹸10gを秤量し、次いでこれを水50gと混合した。それを濃硝酸2mlで酸性とした。この混合物を4000rpmで遠心分離し生成した油相を分離した。一度洗浄したこの有機相の酸価は152であった。

【0047】黒液石鹸500kgを実施例1に記載したようにして乾燥し、水分率1.0重量%とした。乾燥黒液500gを200℃で溶融し、それをフィーダー装置6の入口5で仕込んだ（図1）。フィーダーの温度は熱媒体油の循環により210℃に保持した。コンデンサー3の温度はH A K E恒温浴によって80℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって300℃に加熱した（図1）。熱媒体油としてカストロール（Castrol）HT-5を使用した。

【0048】蒸留塔圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス（Leybold Heraus）真空ポンプ、モデルトライバック（Model triac）、D2A/WS型（Type D2A/WS）によって0.009ミリバールに保持した。ローラーは15rpmで回転し、平均供給量は1.5ml/minであった。

【0049】原料を処理した後、残さ411.7gと抽出液83.3gを回収した。精製黒液石鹸の不純化物または残さの百分率は約2.2重量%であった。同様に、この残さ10gを秤量し、水50gと混合し、濃硝酸2mlで酸性とした。この混合物を4000rpmで遠心分離し生成した油相を分離した。この有機相を洗浄し、その酸価は182であった。

【0050】上記抽出液25gを秤量し、ヘキサン250gを用いて溶解し、50重量%のエタノール水溶液30gを用いてpHで3回抽出した。この水溶性の抽出液を自動滴定装置で0.01規定の硫酸を用いて滴定した。遊離のアルカリ度は抽出液10g当たり除酸0.4mgであった。

【0051】後段の方法で記載されているように、この抽出液をクロマトグラフ法で分析した。表2に抽出液の相対組成を示す。

【0052】

【表2】実施例5における抽出液組成

化合物	重量%
3-β-シトステロゲン-3-オン (3,5-β-sitosteradiene-3-one)	0.4
4-スチグマステン-3-オン	0.3

α-シトステロール	0.1
β-シトステロール	7.9
β-シトステロール	21.8
カンベスタノール	0.9
カンベステロール	1.7
シクロアルテノール	0.7
ドコサノール	4.4
エイコサノール	3.5
エルゴステロール	0.1
スクアレン (Squalene)	1.4
脂肪族アルコールエステル類	6.3
ステロールエステル類	14.1
ヘキサコサノール	0.2
メチレンシクロアルテノール	0.3
ビマロール	0.8
ビマロール	2.2
スグマスタン-3-オン (Stigmastan-3-one)	0.2
テトラコサノール	2.8
その他	29.9

【0053】実施例6

不純化物の加水分解

実施例5の抽出液10gを秤量し、15%の苛性カリ水溶液40gおよびトルエン40gと混合した。次いでこれをP A R R圧力反応装置モデル4522に仕込んだ。ここで、それらを攪拌下254℃、59バールで3時間反応させた。一旦反応器内容物を冷却し、この混合物をセパレーター（分液機）に注入し、有機相を回収した。この相を容量比1:1のエタノール水溶液25mlで洗浄した。この操作を有機相の洗浄水溶液が中性pHを示すまで繰り返した。この分液有機相を脱溶媒した。回収固体は9.3gで、その組成分析は遊離ステロール類42.0%および遊離脂肪族アルコール14.6%を示した。これはステロール類のほぼ20%および脂肪族アルコール類25%の増加を意味する。

【0054】実施例7

中和トル油の乾燥蒸留塔における蒸留

実施例4に記載したようにして得た中和トル油（初期酸価141）10gを100mlのビーカーに秤量し、125℃のオーブン中で5時間乾燥した。水分百分率を測定したところ30.1重量%であった。次いで、中和し乾燥したトル油25gをソックスレー抽出器中でヘキサン200mlを用いて48時間抽出した。このヘキサン抽出液を脱溶媒し、不純化性物質塊4.9gを回収した。

【0055】先に分析した中和トル油500kgを実施例2に記載したようにして乾燥し、水分率1.0重量%とした。

【0056】中和し乾燥したトル油500gを220℃で溶融し、それを図1に示されるフィーダー装置6の入口5で仕込んだ。フィーダーの温度は熱媒体油の循環により230℃に保持した。コンデンサー3の温度はH A K E恒温

浴によって80℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって320℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castrol)HT-5を使用した。

【0057】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(Type D2A/WS)によって0.07ミリバールに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は1.5ml/minであった。

【0058】全仕込み原料を処理した後、残さ385.4gを回収し、ソックスレー抽出器を用いる抽出によって不純化物の百分率を測定したところ1.8重量%であった。同様に、この残さ10gを秤量し、水50gと混合し、濃硫酸2mlで酸性とした。この混合物を4000rpmで遠心分離し生成した油相を分離した。この有機相を洗浄し、その酸価は174であった。

【0059】留出液89.2gを回収し、そこから25gを秤量、ヘキサシ250gを用いて溶解し、50重量%のエタノール水溶液30gを用いてpH7で3回抽出した。この水溶性の抽出液を自動滴定装置で0.01規定の硫酸を用いて滴定した。遊離のアルカリ度は留出液1グラム当り硫酸0.3mgであった。表3に化合物の相対組成を示す。

【0060】

【表3】実施例7における留出液組成

化合物	重量%
3,5-シトスタジエン-3-オン (3,5-sitostadiene-3-one)	0.6
4-スチグマステン-3-オン	0.2
α-シトステロール	0.4
β-シトステロール	6.7
カンバスタノール	18.5
カンベスデノール	1.1
シクロアルデノール	2.0
ドロコノール	0.4
トココノール	4.0
トコサノール	3.3
エルバステロール	0.0
スクアレノ(Escualeno)	1.2
脂肪族アルコールエステル類	6.5
ステロールエステル類	14.7
ヘキサコサノール	0.2
メチレンシクロアルテノール	0.2
ビマロール	0.7
ビマロール	2.0
スチグマスタ-3-オン (Stigmasta-3-one)	0.3
ネトラコサノール	3.1
その他	39.9

【0061】実施例8
トル油ビッチの蒸留

酸価108.1を有する溶融トル油ビッチ150gを、攪拌装置と還流冷却器を備え、90℃に保った25.0重量%の苛性ソーダ水溶液55gが入っている250mlのフラスコ中に、155℃において徐々に注入した。得られた混合物を還流下に5時間保った。

【0062】この混合物50gをヘキサシ80mlで4回抽出した。このヘキサシ抽出液を4000rpmで遠心分離し、減圧下に回転蒸発器(ロータリーエバポレーター)で脱溶媒した。この残さ1.0gを秤量し、その酸価は1.8であった。

【0063】中和トル油ビッチ10gを100のビーカーに秤量し、これを125℃のオープン中で5時間乾燥した。水分百分率を測定したところ22.1重量%であった。次いで、中和し乾燥したトル油ビッチ25gをソックスレー抽出器中でヘキサシ200mlを用いて48時間抽出した。このヘキサシ抽出液を脱溶媒し、不純化性物質10.4gを回収した。

【0064】この分析したトル油ビッチ500kgを秤量し、実施例2に記載された方法に従って乾燥し、水分率1.0重量%とした。

【0065】中和し乾燥したトル油500gを220℃で溶融し、それを図1に示されるフィーダー装置の入口5で仕込んだ。フィーダーの温度は熱媒体油の循環によって230℃に保持した。コンデンサー3の温度は114.4Kに恒温浴によって80℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって320℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castrol)HT-5を使用した。

【0066】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraus)真空ポンプ、モデルトライバック(Model Trivac)、D2A/WS型(Type D2A/WS)によって0.07ミリバールに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は1.5ml/minであった。

【0067】原料を処理した後、残さ305.6gを回収し、ソックスレー抽出器を用いる抽出によって不純化物の百分率を測定したところ4.7重量%であった。同様に、この残さ10gを秤量し、水50gと混合し、濃硫酸2mlで酸性とした。この混合物を4000rpmで遠心分離し油相を分離した。この有機相を洗浄し、その酸価は175.8であった。

【0068】留出液194.3gを回収し、そこから25gを秤量、ヘキサシ250gを用いて溶解し、50重量%のエタノール水溶液30gを用いてpH7で3回抽出した。この水溶性の抽出液を自動滴定装置で0.01規定の硫酸を用いて滴定した。遊離のアルカリ度は留出液1グラム当り硫酸0.2mgであった。

【0069】実施例9

短絡基留出液における不純化物の分離

実施例7に従って製造した留出液500gを秤量し、100℃で溶融し、それを図1に示される短絡基留出装置のフィーダー

25

一に仕込んだ。フィーダーの温度は熱媒体油の循環により100℃に維持した。コンデンサー3の温度はH A A K E恒温浴によって70℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって140℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castro)HT-5を使用した。

【0070】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraeus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(type D2A/WS)によって0.05ミリバルに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は3.0ml/minであった。

【0071】主として脂肪族アルコール類により構成されている留出液215.5gを回収した。この留出液液中のステロール百分率は3.9重量%であった。表4に凝縮液中の脂肪族タイプアルコール類の相対組成を示す。

【0072】

【表4】脂肪族アルコール類の相対純度

化合物	相対%
エイコサノール	6.2
ドコサノール	51.4
ヘキサコサノール	30.7
ヘキサコサノール	1.5
その他	10.2

【0073】蒸留ボトムを捕集し、それを再び短絡蒸留塔のフィーダーに仕込んだ。供給装置の温度は熱媒体油の循環により140℃に保持した。コンデンサー3の温度はH A A K E恒温浴によって130℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって230℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castro)HT-5を使用した。

【0074】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraeus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(type D2A/WS)によって0.05ミリバルに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は3.0ml/minであった。

【0075】ステロール含有量66.1重量%の留出液203.2gを回収した。表5にステロール類の相対組成を示す。

【0076】

【表5】ステロール類の相対純度

化合物	相対%
β -シトステロール	74.6
β -シトスタノール	23.1
カンベステロール	2.1
その他	0.2

【0077】実施例10

高純度濃縮ステロールの回収

実施例9に従って製造したステロール類を66.1重量%含有する留出液100gを秤量し、120℃で溶融、それを図1に

26

示される短絡蒸留装置のフィーダーに仕込んだ。フィーダーの温度は熱媒体油の循環により120℃に保持した。コンデンサー3の温度はH A A K E恒温浴によって50℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって120℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castro)HT-5を使用した。

【0078】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraeus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(type D2A/WS)によって0.1ミリバルに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は3.0ml/minであった。

【0079】ステロール含有量90.2重量%の残さ66.0gを回収し、それを再び短絡蒸留装置のフィーダーに仕込んだ。フィーダーの温度は熱媒体油の循環により150℃に保持した。コンデンサー3の温度はH A A K E恒温浴によって130℃に保った。蒸留塔ジャケット温度は図1の加熱浴12から供給される熱媒体油の循環によって245℃に加熱した。熱媒体油としてカストロール(Castro)HT-5を使用した。

【0080】装置圧力は拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraeus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(type D2A/WS)によって0.05ミリバルに保持した。ローラーは150rpmで回転し、平均供給量は3.0ml/minであった。

【0081】ステロール含有量96.1重量%の留出液57.4gを回収した。表6にステロール類の相対組成を示す。

【0082】

【表6】ステロール類の相対純度

化合物	相対%
β -シトステロール	72.1
β -シトスタノール	24.2
カンベステロール	2.5
その他	1.2

【0083】実施例11

ブイグロウラム(分留塔)における不凝化物の分留実施例7に従って製造した留出液331.6gを、ウィグロウ分留管に装着した底部温度を制御する温度計ホルダー、クライゼン、冷却器、エルボー(接合管)、および拡散ポンプを備えたレイボルドヘラウス(Leybold Heraeus)真空ポンプ、モデルトライバック(model Trivac)、D2A/WS型(type D2A/WS)と一体化しているコレクター(捕集器)を備えた、500mlのフラスコに秤量した。

【0084】蒸留を0.1ミリバルの一定圧力で行った。表7に種々の温度における留出液を示す。

【0085】

【表7】

テスト 1J の測定結果

流出液 (留分)	底部温度 (℃)	塔頂温度 (℃)	流出量 (g)	ステロール (重量%)
1	209	169	136.6	2.34
2	243	202	56.4	29.30
3	265	215	34.9	58.3
4	288	218	1.9	82.3
5	330	236	77.9	53.4
残さ	—	—	23.6	12.6

【0086】5. 分析の説明

[不純化物質のクロマトグラフ分析]

本発明方法によって得られた不純化物質成分および不
純化物質留分の同定は、気相キャピラリクロマトグ
ラフィーによって行った。使用したクロマトグラフ法
は、不純化物質およびその蒸留留分中の種々の成分を
決定するための比較的簡便な条件および技術に関する広
範な調査結果による。

【0087】a) クロマトグラフ操作パラメータ

ヒューレット・パカード クロマトグラフ分析装置、
モデルHP 5890、シリーズ2、
キャピラリーカラム 30 m、長さ30 m、直径 0.32 mm、
フィルム厚 0.25mm
加熱炉温度 : 300℃ (恒温)
注入温度 : 320℃
検知器温度 : 320℃
キャリアーガス流(He) : 0.92 ml/min
分割比 : 60:1
測定時間(Program) : 15分

【0088】b) 試料調製

- ・試料0.1mg, 100ngを正確に秤量する。
- ・テトラヒドロフラン(THF) 25 ml に溶解する。
- ・この溶液500 μlをシリル化バイアル (小ビン) (silan 30
ization vial)に注入する。
- ・同時に、5 β-コレスタン-3 α-オール0.1mg, 50ngを正
確に秤量する。
- ・n-プロパノール100mlに溶解する。
- ・チューブに5 β-コレスタン-3 α-オール溶液500 μlを

注入する。

- ・窒素雰囲気中で乾燥する。
- ・ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセタミド(8
STFA)300 μlを添加する。
- ・ピリジン 300 μlを添加する。
- ・前記溶液を70℃に10分間保持する。
- ・不活性雰囲気中で乾燥する。
- ・テトラヒドロフラン(THF) 500 μl を用いて溶解す
る。

注) 反応剤の純度は分析級であることを必要とする。

【0089】c) 計算

- ・測定しようとする化合物の面積を記録する。
- ・5 β-コレスタン-3 α-オールを記録する。
- ・次式 (数1) に従って測定しようとする化合物の重量
%を計算する。

【0090】

【数1】

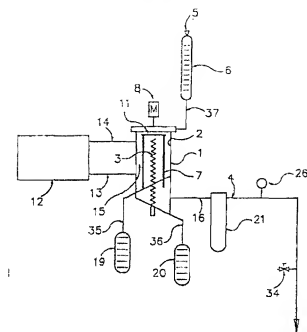
$$\%X = \frac{Ax \cdot Mp}{Ap \cdot Mm} \cdot 100$$

【0091】式中、Xは測定しようとする化合物の重量
百分率、Axは測定しようとする化合物のクロマトグラフ
ィー面積、Mpは添加標品の質量 (5 β-コレスタン-3 α-
オール)、Apは標品のクロマトグラフィ面積 (5 β-コ
レスタン-3 α-オール)、Mmは添加試料の質量を表わ
す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用されるスクレーパー流液板
を備えた短絡蒸留塔の概略図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 アレハンドロ・マルコビッツ ロハス
チリ サンティアゴ、パンアメリカナ
ノルテ 6000

(72)発明者 ロベルト レイバ イノホサ
チリ サンティアゴ、パンアメリカナ
ノルテ 6000

(72)発明者 エンドウレ マルコビッツ シェルスル
チリ サンティアゴ、パンアメリカナ
ノルテ 6000

【外語明細書】

1. Title of Invention

"High efficiency method for obtaining exsaponifiable from black-liquor soaps or crude tall oil"

2. Claims

1. A method for the obtaining of neutral compounds of black liquor soaps CHARACTERIZED because it comprises the following steps:
 - a) dehydrating a black liquor soap solution
 - b) feeding the dehydrated soaps to a molecular distillation column or a short path distillation column
 - c) distilling the dehydrated soaps in the molecular distillation column or in the short path distillation column
 - d) collecting a distillate current
 - e) collecting a residue current
2. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes feeding the solution to a spray dryer, contacting the sprayed solution to a hot gas current at temperatures between 150 and 250°C and collecting a dehydrated soap current.
3. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes feeding the solution to a falling film evaporator and collecting a dehydrated soap current. The temperature of the evaporator evaporation surface is at between 100 and 250°C and the evaporator pressure is at between 100 and 1000 mbar.
4. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor solution includes the following steps:
 - a) centrifuging the solution
 - b) collecting the light phase resulting from centrifuging
 - c) feeding the light phase to a spray dryer where the sprayed light phase gets in contact with a hot gas current at temperatures between 150 and 250°C
 - d) collecting a dehydrated soap current

5. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes the following steps:
- a) centrifuging the solution
 - b) collecting the light phase resulting from centrifuging
 - c) feeding the light phase to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - d) collecting a dehydrated soap current
6. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes the following steps:
- a) mixing the solution with one or more unsaponifiable compounds
 - b) centrifuging the mixture
 - c) collecting the light phase of the centrifugation
 - d) feeding the light phase to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - e) collecting a dehydrated mixture current
7. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes the following steps:
- a) centrifuging the solution
 - b) collecting the light phase of the centrifugation
 - c) mixing the light phase with one or more unsaponifiable compounds
 - d) feeding the light phase to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - e) collecting a dehydrated mixture current
8. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the dehydration of the black liquor soap solution includes the following steps:

- a) mixing the black liquor soap solution with one or more unsaponifiable compounds
 - b) feeding the mixture to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - c) collecting a dehydrated mixture current
9. A method according to claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 CHARACTERIZED because the dehydrated soaps or the dehydrated mixture are fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 150 and 400°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
10. A method for the obtaining of neutral compounds of tall oil or its by-products CHARACTERIZED because it includes the following steps:
- a) neutralizing the tall oil or its by-products with an aqueous solution of sodium or potassium hydroxide or a mixture of these solutions
 - b) dehydrating the neutralized tall oil or its neutralized by-products
 - c) feeding the neutralized tall oil or its neutralized by-products to a molecular distillation column or a short path distillation column
 - d) distilling the neutralized and dehydrated tall oil or its neutralized and dehydrated by-products in a molecular distillation column or a short path distillation column
 - e) collecting a distillate current
 - f) collecting a residue current
11. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil or its neutralized by-products includes feeding such neutralized

tall oil or its neutralized by-products to a falling film evaporator and collecting the neutralized and dehydrated tall oil or its neutralized and dehydrated by-products. The temperature of the evaporator evaporation surface is at between 100 and 250°C and the evaporator is at pressures between 100 and 1000 mbar,

12. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil or its neutralized by-products includes feeding the solution to a spray dryer, contacting the sprayed solution to a hot gas current at temperatures between 150 and 250°C and collecting a neutralized and dehydrated tall oil current or its neutralized and dehydrated by-products.
13. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil or its neutralized by-products includes the following steps:
 - a) centrifuging the neutralized tall oil or its neutralized by-products
 - b) collecting the light phase resulting from centrifugation
 - c) feeding the light phase to a spray dryer, contacting the sprayed light phase to a hot gas current at temperatures between 150 and 250°C
 - d) collecting a neutralized and dehydrated tall oil current or its neutralized and dehydrated by-products
14. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil or its neutralized by products includes the following steps:
 - a) centrifuging the neutralized tall oil or its neutralized by-products
 - b) collecting the light phase resulting from centrifugation
 - c) feeding the light phase to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - d) collecting a neutralized and dehydrated tall oil current or its neutralized and dehydrated by-products
15. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil of its neutralized by-products includes the following steps:

- a) mixing the neutralized tall oil or its neutralized by-products with one or more unsaponifiable compounds
 - b) centrifuging the mixture
 - c) collecting the light phase of the centrifugation
 - d) feeding the light phase to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - e) collecting a dehydrated mixture current
16. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil of its neutralized by-products includes the following steps:
- a) centrifuging the neutralized tall oil or its neutralized by-products
 - b) collecting the light phase of the centrifugation
 - c) mixing the light phase with one or more unsaponifiable compounds
 - d) feeding the mixture to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar, and collecting a dehydrated mixture current.
17. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the dehydration of neutralized tall oil of its neutralized by-products includes the following stages:
- a) mixing the neutralized tall oil with one or more unsaponifiable compounds
 - b) feeding the mixture to a falling film evaporator, being the evaporator evaporation surface at temperatures between 100 and 250°C and the evaporator at pressures between 100 and 1000 mbar
 - c) collecting a mixture of dehydrated current
18. A method according to claims 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 or 17 CHARACTERIZED because the neutralized and dehydrated tall oil or its neutralized and dehydrated by-products or the dehydrated mixture are fed to a

thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

24. A method according to claim 9 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving rotary and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
25. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
26. A method according to claim 18 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

27. A method according to claim 19 CHARACTERIZED because the non-aqueous phase is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than 0.5 mbar, approximately.
28. A method according to claim 20 CHARACTERIZED because the non-aqueous phase is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
29. A method according to claim 21 CHARACTERIZED because the non-aqueous phase is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
30. A method according to claim 22 CHARACTERIZED because the non-aqueous phase is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving

scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

31. A method according to claims 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 or 30 CHARACTERIZED because the residue current contains not less than 60% of the sterols related to the sterol content in the feeding current.
32. A method according to claims 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 or 30 CHARACTERIZED because the residue current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
33. A method according to claim 32 CHARACTERIZED because the distillate current contains not less than 60% of sterols related to the sterol content in the feeding current.
34. A method according to claim 32 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

35. A method according to claim 34 CHARACTERIZED because the residue current contains not less than 60% of sterols related to the sterol content in the feeding current.
36. A method according to claim 34 CHARACTERIZED because the residue current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
37. A method according to claim 36 CHARACTERIZED because the distillate current contains not less than 60% of sterols related to the sterol content in the feeding current.
38. A method according to claim 36 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
39. A method according to claim 38 CHARACTERIZED because the residue current contains not less than 60% of sterols related to the sterol content in the feeding current.

40. A method according to claims 33, 35, 37, or 39 CHARACTERIZED because the distillate or residue current contains not less than 80% in weight of sterols.
41. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
42. A method according to claim 9 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
43. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

44. A method according to claim 18 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
45. A method according to claim 19 CHARACTERIZED because the light current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
46. A method according to claim 20 CHARACTERIZED because the light current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
47. A method according to claim 21 CHARACTERIZED because the light current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here,

the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

48. A method according to claim 22 CHARACTERIZED because the light current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
49. A method according to claims 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 or 48 CHARACTERIZED because the distillate current contains not less than 60% of sterols related to sterol content of the feeding current.
50. A method according to claims 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 or 48 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
51. A method according to claim 50 CHARACTERIZED because the residue current contains not less than 60% of sterols related to sterol content of the feeding current.

52. A method according to claim 50 CHARACTERIZED because the residue current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
53. A method according to claim 52 CHARACTERIZED because the distillate current contains not less than 60% of sterols related to sterol content of the feeding current.
54. A method according to claim 52 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 50 and 200°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.
55. A method according to claim 54 CHARACTERIZED because the residue current contains not less than 60% of sterols related to sterol content of the feeding current.
56. A method according to claim 54 CHARACTERIZED because the residue current is fed to a molecular distillation column or a short path distillation column. The column is provided with a vertical surface of heated evaporation, a revolving scraper and an inner condenser located at less than 100 cm of that surface. Here, the feed material is fed on the evaporator surface and is spread on that surface as a thin layer while it is heated. The distillate is collected from an inner condenser

and the residue is collected from the bottom because the heated evaporation surface is heated at temperatures between 100 and 250°C and at pressure not higher than approximately 0.5 mbar.

57. A method according to claim 56 CHARACTERIZED because the distillate current contains not less than 60% of sterols related to sterol content of the feeding current.
58. A method according to claims 51, 53, 55 or 57 CHARACTERIZED because the residue or distillate currents contains not less than 80 % in weight of sterols.
59. A method according to claim 1 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
60. A method according to claim 9 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
61. A method according to claim 10 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
62. A method according to claim 18 CHARACTERIZED because the distillate current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
63. A method according to claim 19 CHARACTERIZED because the light current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being

the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.

64. A method according to claim 20 CHARACTERIZED because the light current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
65. A method according to claim 21 CHARACTERIZED because the light current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
66. A method according to claim 22 CHARACTERIZED because the light current is fed to a column of fractionation provided with a reboiler and a condenser, being the fractionation column, the reboiler and the condenser at a pressure lesser than 1 mbar and collecting one or more distillate currents.
67. A method according to claims 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65 or 66 CHARACTERIZED because a distillate current contains at least 80% in weight of sterols.

3. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a high efficiency process for the obtaining of neutral compounds from black-liquor soaps or crude tall oil (CTO) or any fraction obtained from distillation of crude tall oil that can be used as raw material for the elaboration of pharmaceutical or alimentary products.

1. - State of the art.*1.1 Origin, composition and uses of black-liquor soaps and tall oil.*

Black-liquor soaps are by-products of the Kraft pulping process of pine and other woods. Typically, during the Kraft process, wood chips are digested or cooked for two hours at 170 °C in aqueous liquor containing sodium hydroxide and sodium sulfide. The digestion delignifies the wood chips and gives rise to the production of cellulose pulp, sodium rosin soaps, sodium fatty soaps, lignin degradation products and a series of other chemicals present in the wood. At this conditions, the cellulose is stable and remains in suspension in the black liquor. At the end of the pulping process, the cellulose pulp is separated from the black liquor and washed. The washed pulp can be used as such or be further processed.

The cooking liquor, also known as black liquor must be recovered for both economics and environmental reasons. To this end, the black liquor is typically concentrated by evaporation to a solid content from 23 to 32% in weight, which causes the separation of fatty acid soaps and rosin soaps and also other hydrophobic compounds solubilized in the soaps, that float at the top of the vessel where they are removed or skimmed off. Hence they are denominated skimming, expression that it will be used as synonymous for black liquor soap or black liquor soap solution in the present invention because the skimming is a concentrated aqueous solution who also had a small amount of filtrable solids.

The skimming contains ordinarily between 30 and 50 % of water. The skimming solids are a complex mixture of sodium fatty soaps and sodium rosin soaps,

and a series of hydrophobic compounds, such as esters, sterols, stanols, fatty alcohols, waxes, terpenes and small quantities of inorganic salts, such as sodium sulfate and residual black liquor. These hydrophobic compounds of the skimming or black liquor soap solids are known as the unsaponifiable fraction or unsaps. Sometimes these unsaps constitute up to 30% and more of the skimming solids.

The skimming may be used as fuel oil; its calorific value is lower than the half of the fuel oil calorific value. It may be upgraded by transforming into tall oil. This is done by adding sulfuric acid and recovering the oil phase from the aqueous phase. This oil is known as crude tall oil (CTO). Then CTO is exposed to a series of vacuum distillations which produce a light fraction called HEADS, rich in unsaponifiable and fatty acids; fatty acids, TOFA or Tall Oil Fatty Acids, (these are the most valuable product obtainable from CTO); rosin acids or TORA (Tall Oil Rosin Acids); DTO or Distilled Tall Oil, which has many industrial uses and PITCH that is the bottom of the distillation, which is used as fuel or as an ingredient for the preparation of asphalt emulsions. Tall oil distillation processes are widely known in the state of art.

The presence of unsaps in the skimming notably reduces the quality of CTO and its by-products (TORA and TOFA), and it has a repercussion on the final purity of tall oil products which it can normally be detected by a CTO low acid number. A CTO with a high unsap content cannot be economically refined by means of vacuum distillation due to the formation of high proportion (up to 50%) of a low value pitch. Unsap components with a functional alcohol group, such as sterols, stanols, fatty alcohols and others can be combined with fatty acids during acidification of soaps to form esters and thus during CTO washing, drying and storage processes. Most esters have low volatility, which leads to the formation of a high pitch proportion during distillation, which produces a loss of the valuable fatty acids in the TOFA fraction. Unesterified unsap normally have a high volatility and are distilled off with fatty acids, reducing the acid number of TOFA and consequently lowering its value. Therefore, in order to value cto and its by products, it is necessary refine the skimming to remove or separate the unsaps.

By this means, a wide variety of refining techniques has been developed; its primary objective is to obtain refined soaps in detriment of the efficient recovery of

both quality and quantity of neutral compounds. However, new uses and applications of several components of neutral compounds have lately appeared, notably sterols, stanols, and certain types of fatty alcohol such as docosanol and tetracosanol that can be found in important proportions in the unsaps (Table I). Sterols either free or esterified, have been revealed as important antitumor-like agents and their utilization for that purpose is described in the US patent N° 5,270,041. The reduced form of stanols has an important application in the formulation of diets for the reduction of cholesterol plasmatic levels. The use of free stanols for that purpose appears in the US patent N° 5,244,887, and the utilization of stanol esters for the same purpose appears in the US patent N° 5,502,887.

Table I
Unsaps average composition

Compound	Weight %
3,5-sitostadiene-3-ona	0.6
4-stigmasten-3-ona	0.5
α -sitosterol	0.6
β -sitostanol	7.5
β -sitosterol	21.0
Campestanol	0.6
Campesterol	2.1
Cycloartenol	0.5
Docosanol	4.4
Eicosanol	3.6
Ergosterol	0.2
Escualene	1.6
Fatty alcohol esters	6.1
Sterol esters	13.7
Hexacosanol	0.2
Methylencycloartenol	0.4
Pimaral	0.7
Pimarol	2.1
Stigmasta-3-ona	0.3
Tetracosanol	2.5
Others	30.8

There is an increasing interest about fatty alcohols, especially docosanol and tetracosanol, due to their notable pharmacological properties as both anti-inflammatory and antiviral agents. The use of these types of alcohol with pharmacological purposes have been disclosed in many US patents (US N° 4,874,794; 3,031,376; 5,534,554;

5,071,879; and 5,166,219). Therefore, it is supposed that in a near future, the unsaps are going to be considered as primary interest products instead of by-products of black-liquor soap or CTO (crude tall oil) refining. Nevertheless, due to the emphasis of refining methods in soap quality, these methods already known have many disadvantages for the efficient recovery of high-quality unsaponifiables.

Before 1978, a series of black-liquor soap refining methods had been developed, mostly based on the extraction of unsaps by organic solvents. Only the US patent N° 7,866,739 discloses a different method that consists of steam entraining of sterols and fatty alcohols from the pitch of tall oil distillation at temperatures between 190 and 280 °C, followed by vacuum rectification. This method has many defects, such as a thermal and oxidative deterioration of valuable compounds due to the utilization of steam at high temperature, but, above all, this method is incapable of separating the important amount of sterol esters that remain in the raffinate.

In regard to extracting methods with solvents, it is getting technically harder to fulfill to the increasing environmental restrictions for solvent contents. Therefore, to maintain inside the allowed limits of emissions and solvent contents considerably arises the value of these unsap extracting methods.

As an alternative to unsap extracting methods with liquid solvents, the US patent N° 4,422,966 discloses an extracting method of tall oil unsaps through supercritical hydrocarbons, principally ethylene. This method also has difficulties that are inherent to the utilization of solvents and high pressure, which arises even more the value of the maintaining of ethylene emission levels in the atmosphere within the limits of environmental laws.

The US patent N° 4,076,700 discloses a refining method of skimmings and tall oil soaps. This method consists of feeding these skimmings or tall oil soaps to a thin film evaporator at temperatures between 230 and 310 °C and pressures higher than 1 mmHg. As a first step, water and an unidentified light fraction of unsaps (possibly sterols and free fatty alcohols) are distilled off. Then, dehydrated and partially refined soaps are exposed to an exhaustive saponification that tends to hydrolysis of sterol esters and fatty alcohols. The reason of the exhaustive saponification of raw materials

is due to the incapacity of the revealed method for separating esterified compounds through distillation. However, through the procedure of the present invention described below, it is possible to separate esterified compounds through distillation without saponifying the mixture.

Next, the resulting mixture is acidified and distilled again in a thin film column and fatty acids and isomerized rosin acids are obtained. In a variant of this method, skimmings and tall oil soaps are first exhaustively saponified to hydrolyze sterol esters and then they are exposed to the described process. One of the principal disadvantages of the revealed procedure is its incapability to separate sterol esters through distillation; for this reason, it appeals to the exhaustive saponification at high temperature and pressure. The distillation of both water and unsaps has many problems. In the first place, it represents an enormous load to the vacuum system, which seriously limits its capability of reaching high vacuums. In addition, simultaneous distillation of unsaps and water fractions causes the solidification of the former in the condenser which largely impedes its later recovery. When the saponification occurs in alcoholic solutions, the formation of emulsions that are hard to separate is produced in the condenser and it is necessary to perform later purification stages to obtain such unsaps. In addition, a high water proportion in the distillate impedes a raise of temperature over soap fusion temperature and as a cause of this soaps adhere to the walls of the column. To relieve this problem, the column has a scraper with a tolerance level of practically 0, which rotates at about 1000 rpm with all the mechanical problems and the excessive energy consumption that this means.

US patent N°4,151,160 discloses a separating method of tall oil unsaps. This method consists of the formation of metallic cation soaps such as zinc and lead, followed by the conventional vacuum distillation at temperatures around 250 °C and pressures over 0.5 mmHg. This method do not allow separating sterol esters and the presence of resulting water of the simultaneous neutralization and the distillation of water and unsaps cause the same problems in the vacuum system operation and in the products as described above. The unsap separating methods described in the present invention, correct all the problems that are inherent to the processes known in the state of the art and they provide a high efficient method for obtaining these unsaps.

2.- Description of the invented process

The first objective of the present invention is to provide a method for the efficient separation of unsaps from black liquor soaps or skimmings, including sterol esters and fatty alcohol. This method includes (1) to dehydrate or dry the skimming to a level of humidity not higher than 10% in weight, (2) to distillate the dry skimming in a short path distillation column. For this, the dry skimming that is solid at room temperature, is melted at between 150 and 300 °C and in this condition it is fed to a short path distillation column. Here, the dry and melted skimming is heated at temperatures between 150 and 400 °C. The condenser of this column is at temperatures between 50 and 200 °C and the column is at pressures not higher than 0.5 mbar. (3) To collect an essentially soap free distillate and (4) to collect an essentially neutral compound free residue.

The second objective of the present invention is to provide a method for the efficient separation of unsaps from CTO or some of its by-products obtained through traditional refining processes of such CTO, for example, the conventional vacuum distillation of CTO which the fractions TORA, TOFA, DTO, HEADS and PITCH are obtained. This method includes (1) to neutralize the CTO or some of its by-products with sodium or potassium hydroxide or a mixture of them; (2) to dehydrate or dry the CTO or some of its neutralized by-products to a level of humidity not higher than 10% in weight; (3) to distillate the CTO or some of its neutralized or dry by-products in a short path distillation column. For this, CTO or some of its neutralized and dry by-products that are solid at room temperature are melted at between 150 and 300 °C and in this condition they are fed to a short path distillation column. Here, this fed product is heated at temperatures between 150 and 400 °C. The condenser of this column is at temperatures between 50 and 200 °C and the column is at pressures not higher than 0.5 mbar. (4) To collect an essentially soap free distillate, and (5) to collect an essentially neutral compound free residue.

It is important to indicate the difference between saponification and neutralization. Saponification is the rupture of ester bonds with simultaneous formation of fatty acid or rosin acid salts from the esters as well as fatty acids or rosin acids that are free in the mixture before saponifying them. However, neutralization is the

formation of fatty acid or rosin acid salts that are free in the mixture before the neutralization of the mixture.

Dehydration of skimming or neutralized tall oil before distillation eliminates all the problems that simultaneous distillation of water and unsaps present. The feeding of these dehydrated materials to a molecular distillation system or a short path distillation system allows recovering sterol esters and fatty alcohol. This can not be achieved by the distillation methods already known in the state of the art.

Drying processes widely known in the state of the art can carry out dehydration of skimmings or neutralized CTO. Spray drying and drying through a thin or fine film evaporator at atmospheric or reduced pressure are specially convenient as techniques of water removal, as it is illustrated below through different examples.

As described above, one of the disadvantages of drying with simultaneous removal of neutrals was soap solidification as its water content decreased due to the increment in the fusion temperature of the mixture.

In the present invention, it has been discovered that the addition of unsaponifiables to soap or neutralized tall oil, before drying them in a descendent film evaporator, notably allows reducing the necessary temperature to maintain the mixture at a state of adequate fluidity during the process of drying and at surprisingly low temperatures. Thus, to add about 10% of the neutral compounds allows decreasing the evaporation temperature up to 130 °C at atmospheric pressure.

Adequate unsaponifiable compounds that allow fluidity of soaps at moderate temperatures can be composed of neutrals that are obtained through the procedure described in the present invention. The wax fraction of these neutrals can be used in a more convenient way. Chilean patent application N° 85/1998 discloses the obtaining of these waxes.

Likewise, the removal of a portion of water content from raw materials by centrifuging them can be convenient. Thus, for example, before heat dehydration of the liquor-black soap or neutralized tall oil solution or neutralized tall oil by-products, either alone or mixed with unsaponifiable compounds, they can be centrifuged

removing a portion of their water content. A tubular or disk centrifuge can carry out this centrifuging process.

Another objective of the present invention is to provide a method for obtaining a sterol concentrate from black-liquor soap solutions or tall oil neutralized or tall oil by-products neutralized. For that, the unsaponifiables obtained, according to the present invention, can be distilled in a molecular distillation column or a short path distillation column. This operation can be repeated until obtaining a current of sterols with the desired purity. The obtaining of a sterol concentrate with a level of purity of 66% to 96% respectively is described in the Examples 9 and 10. This objective can also be achieved by vacuum fractionation in conventional distillation columns as it is shown in the Example 11.

As it is said before, one of the advantages of the present invention is that it allows isolating all the neutral or unsaponifiable compounds through distillation, including sterol esters and fatty alcohols. Before the present invention, this was something impossible to achieve through distillation processes described in the state of the art. On the other hand, if wished to obtain free fatty alcohols and sterols from their esters, it is convenient to hydrolyze with potassium hydroxide or sodium hydroxide or a mixture of them, neutral or unsaponifiable substance obtained through the procedure described in the present invention.

The hydrolysis on neutral fraction obtained through distillation is more efficient than the hydrolysis process on black-liquor soaps because reagents are concentrated on an enriched fraction of about 15% in weight of esters in comparison to 1% in weight of esters present in black-liquor soaps. Typically, unsaponifiables obtained from black-liquor soaps have approximately between 5 and 20% of esters and, through the present invention, they can be distilled off in a molecular distillation column or a short path distillation column. This operation can be repeated until obtaining an ester current with a concentration of up to about 95% in weight, i.e. ester concentration in the current that is going to be hydrolyzed is almost up to 100 times greater than ester concentration in black-liquor soaps. Another advantage of the present invention is the conditions used for hydrolyzing the esters present in the raw materials are very strict; therefore, when the original soap esters are hydrolyzed, valuable fatty acids degrade. However, in the

present invention, esters are distilled off, but black-liquor soaps are not exposed to an exhaustive hydrolysis.

An essentially neutral compound free soap fraction is also obtained as a by-product of the disclosed procedure. If wished, these soaps can be acidified to transform them into high-quality tall oil.

In the present invention, the term "essentially soap free neutral compounds" means a neutral compound or a mixture of neutral compounds derived or obtained from black-liquor or tall oil soaps through methods described in the present invention. They contain less than 1% in weight of fatty acid or rosin acid soaps.

The term "essentially neutral free soaps" means a mixture that contains fatty acid and rosin acid soaps obtained from black-liquor or tall oil soaps through the methods described in the present invention. Its neutral compound content is lesser than 20% of the originally black-liquor or tall oil soap neutral compound contents.

Neutral compound or unsaponifiable fraction of black-liquor or tall oil soaps means the compound relative mass obtained from these soaps through the following procedure: As described below, a neutralized black-liquor or tall oil soap sample is dehydrated up to a humidity level not greater than 8%. Then, the dehydrated sample is extracted in a Soxhlet extractor with analytic grade hexane for 48 hours. The hexane extract is desolvitized and the desolvitized mass equals to 100% of neutral compounds in the dehydrated sample.

Tall oil neutralization is carried out through the following procedure: A tall oil sample is mixed with an equivalent volume of an aqueous NaOH or KOH solution at 20%. The mixture is refluxed for 5 hours. The resulting mixture is neutralized tall oil.

3. - Drawing description

For its purposes, the uses a short path distillation column or a molecular distillation column. At the operational conditions of the present invention it efficiently separates all the neutral compounds from black-liquor soaps or tall oil soaps or soaps derived from tall oil. In a vacuum distillation column, including vacuum film evaporators, the distance to the condensation surface is much longer than the mean free path of molecules to the operation pressure. This adversely affects the efficiency and, at the same time, it represents an enormous load to vacuum production systems; that is why the operation pressure of these devices is normally higher than 1 mbar. So, to separate low volatility compounds, temperature must be risen, but in many cases it is not possible because the distillate quality is put at risk.

However, in a molecular distillation column, the vacuum way to get the condenser is not obstructed because a short distance or a distance that is slightly longer than the mean free path of distillation molecules separates the condenser from the evaporator. Normally, in a molecular stiller, the mean free path of molecules has a few centimeters. Nevertheless, in order to achieve higher distillation rates, the distance between the evaporation surface and the condensation surface is slightly longer than the distance of the mean free path. In an industrial size molecular distillation column, operation pressures even reach values of 0.001 mbar. Short path distillation columns (evaporation and condensation surfaces are near) are adequate for the purposes of the present invention. When it is said that such surfaces are near, it means that the distance between those surfaces is less than approximately 100 centimeters (it is preferred between approximately 3 and 50 centimeters). The operation system of a short path distillation column is very similar in many aspects to the operation system of a molecular stiller.

Falling film short path distillation columns with or without scraper, flat, rotary or others, short path distillation column-centrifuges, multistage short path distillation columns and others are adequate types of columns for the purposes of the present invention. It is important to point out that when a multistage molecular distillation column is used to separate neutrals, it is possible to obtain more than one neutral distillate current of different compositions.

Figure 1 shows a short path distillation column provided with a scraper-distributor that is used in the present invention (available in UIC Inc.). Others short path distillation columns can also be used.

Figure 1 shows a short path distillation column 1 with an evaporation surface 2 located near to a hollow internal condenser 3 in which a thermal fluid flows. The source of this heat transference fluid is not shown. The raw material 5 is fed from the top to a double wall graduated feeder 6 that allows recirculation of a heat transference fluid, which maintains the raw material in liquid state. The heating fluid source is not shown. The raw material 5 flows from the feeder 6 to the column 1 through the heated line 37 through the recirculation of a thermal fluid (not shown) and it runs down to the evaporator surface 2 and a revolving scraper distributor 7 spreads the raw material 5 on the surface 2. A motor 8 provided with a speed control device that is near to the top of the evaporator 1 makes the axis and the revolving scraper distributor rotate 11. The combined effect of gravity and the revolving scraper distributor 7 allows a thin and uniform layer to cover the evaporator surface 2. The thin layer is heated on the evaporator surface by circulating a heat transference fluid through the column jacket 1. The heat transfer fluid is heated in the source 12 and enters via line 13 and exits via line 14 of the column jacket 1. Heat transfer fluid temperature in the column jacket 1 is generally 50 °C higher than heat transference fluid temperature in the inner condenser 3 of the column 1. An adequate heat transfer fluid could be water, pressure water, steam, ethylenglicol, oil, special or similar thermal fluids.

The space 15 between the evaporator surface 2 and the inner condenser 3 is evacuated by vacuum line way 16 connected to a double wall cold trap 21. Inside of it, there is a cooling medium (liquid air or dry ice with isopropanol, for example). The combination of vacuum and heat allows volatile components to escape from the thin layer, to travel through space 15, and to condense on the inner condenser 3. More volatile components are retained in the cold trap. The distillate that is not shown flows down on the evaporator surface 2 as a thin layer and arrives the flask 19 heated line way 35 through a thermal fluid recirculation that does not appear in the figure. The distillate flows down through the outer surface of the inner condenser 3 and it gets to the flask 20 heated line way 36 through a thermal fluid recirculation that does not appear in the figure. A rotary vane vacuum pump (not shown) provided with an exhaust gas filter and

connected to the cold trap 21 at exit 4 produces vacuum in the space 15. A pressure sensor 26 sends an electric signal to a pressure meter, which indicates the pressure in the space 15. A micrometric valve 34 located at the entry of the vacuum pump allows regulating pressure by the controlled entrance of air, inert gas or nitrogen. Column 1 and its accessories are fixed to a metallic bearing over a base. An electric panel (not shown) contains the connections for the pressure sensor, the motor, the diffusion pump, the vacuum rotary pump and the baths for the heat transference fluids.

4. - Examples

Example 1

Drying of black-liquor soap in a spray dryer

590 kgr. of black-liquor soap with a water content of 33.7% in weight and 12.4% in weight of unsaponifiables or neutrals were mixed with 276 kgr. of soft water in a feeding container of a NIRO spray dryer. Then, the mixture was homogenized and heated at 50°C.

The temperature of entrance combustion gas current was adjusted to 200-220 °C and black-liquor soap solution was fed to an average flow of 192 kgr/hr. The temperature of exit gas and steam mixture fluctuated between 107 and 114 °C, resulting in a current of 87 kgr/hr of dry black-liquor soap with an average humidity of 1.0 % in a dry basis and with an unsaponifiable percentage of 18.7% on a dry soap basis. The drying operation was carried out at atmospheric pressure.

Example 2

Centrifuging and drying of black-liquor soap in a thin film evaporator

100 kgr. of black-liquor soap with a water content of 33.2% in weight was weighed and centrifuged at 10000 rpm for 30 minutes. Light phase that contained around 27.3% in water weight was recovered and was fed at 7kgr/hr in a thin film evaporator with a heat transference surface of 0.15 m². This evaporator is provided with scraping knives that rotate separated from the inner wall of the thin film evaporator at 0.5 mm of distance and 1000 rpm of speed. Black-liquor soap was fed at 50°C and it

gets in contact with the thin film evaporator surface that is at a temperature of 210°C and the column at a pressure of 500 mbar. Black-liquor soap leaving from the thin film evaporator had an average humidity of 1.0% in weight.

Example 3

Drying of black-liquor soap mixed with unsaponifiabiles in a thin film evaporator

100 kgr of black-liquor soap with a water content of 33.2 % in weight were weighed and mixed with 10 kgr of unsaponifiabiles obtained as it is described in Example 5. Then, they were fed 5 at kgr/hr in a thin film evaporator with a heat transfer surface of 0.15 m², provided with scraping knives that rotate separated from the inner wall of the thin film evaporator at 0.5 mm of distance and at 1000 rpm of speed. The mixture of black-liquor soap and unsaponifiabiles was fed at 50 °C and it gets in contact with the thin film evaporator surface that is at a temperature of 150 °C and the column at a pressure of 200 mbar. The dehydrated mixture flew off from the thin film evaporator with an average humidity level of 1.0% in weight.

Example 4

Neutralization of tall oil with sodium hydroxide

100 gr of melted CTO at 75 °C with a content of 17.0 % in weight of unsaponifiabiles were gradually poured in a 250 ml flask provided with stirring device and reflux condenser. This contained 60 gr of an aqueous solution of sodium hydroxide at 25.0 % in weight maintained at 90°C. The resulting mixture was maintained under reflux for 5 hours.

25 gr of the mixture were taken and extracted four times with 60 ml of hexane. The hexane extract was centrifuged at 4000 rpm and was disolventized in a rotary evaporator at reduced pressure. 1 gr of the residue was weighed and its acid number was 1.5.

Example 5

Distillation of black-liquor soap in a short path distillation column

10 gr of black-liquor soap were weighed in a 100-ml beaker and they were dried in an oven at 125°C for 5 hours, determining a humidity percentage of 33.7%. Then, 25 gr of dry black-liquor soap were extracted for 48 hours in a Soxhlet extractor with 200 ml of hexane. The hexane extract was desolventized and 4.7 gr of unsaponifiable mass were recovered.

At the same way, 10 gr of black-liquor soap were weighed and then they were mixed with 50 gr of water. They were acidulated with 2 ml of concentrated sulfuric acid. Centrifuging the mixture at 4000 rpm separated the oily phase that was formed. The organic phase once washed had an acid number of 152.

500 kgr of black-liquor soap were dried as it was described in Example 1 to a humidity of 1.0% in weight. 500 gr of dry black-liquor soap were melted at 200°C and they were loaded at the entrance 5 of the device feeder 6 (Figure 1). Feeder temperature was maintained at 210°C through thermal oil circulation. Condenser 3 temperature remained at 80°C through a HAAKE thermostated bath. Distillation column jacket temperature was heated at 300°C through thermal oil circulation provided from the heating bath 12 (Figure 1). Castrol IIT-5 was used as thermal oil.

Distillation column pressure remained at 0.009 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. The rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was of 1.5 ml/min.

After processing raw materials, 411.7 gr of the residue and 83.3 gr of the distillate were recovered. The percentage of unsaponifiable of refined black-liquor soap or residue was of about 2.2% in weight. At the same way, 10 gr. of the residue were weighed, mixed with 50 gr of water and acidulated with 2 ml of concentrated sulfuric acid. Centrifuging the mixture at 4000 rpm separated the oily phase that was formed. The organic phase was washed and its acid number was 182.

25 gr of the distillate were weighed, dissolved with 250 gr of hexane and extracted three times with 30 gr of an aqueous solution of ethanol at 50% in weight neutralized at pH 7. The aqueous extract was titrated with sulfuric acid 0.01 N in an automatic titrator. The free alkalinity was of 0.4 μ gr of sulfuric acid per distillate gram.

The distillate was analyzed chromatographically, as it is described in the procedure below. Table 2 shows the relative composition of distillate components.

Table 2
Distillate composition in Example 5

Compound	% in weight
3,5-sitostadiene-3-one	0.4
4-stigmastene-3-one	0.3
α -sitosterol	0.1
β -sitosterol	7.9
β -sitosterol	21.8
Campestanol	0.9
Campesterol	1.7
Cyclourtenol	0.7
Docosanol	4.4
Eicosanol	3.5
Ergosterol	0.1
Escualeno	1.4
Fatty alcohol esters	6.3
Sterol esters	14.1
Hexacosanol	0.2
Methylencyclourtenol	0.3
Pimaral	0.8
Pimarol	2.2
Stigmasta-3-one	0.2
Tetracosanol	2.8
Others	29.9

Example 6

Hydrolysis of unsaponifiables

10 gr. of the distillate of Example 5 were weighed and mixed with 40 gr of an aqueous solution of KOH at 15% and 40 gr of toluene. Then they were loaded to a PARR pressure reactor, model 4522. Here, they reacted under agitation at 254°C and 59 bar for 3 hours. Once the reactor content cooled down, the mixture was poured in a separator, recovering the organic phase. This phase was washed with 25 ml of an

aqueous ethanol solution 1:1 in volume. This operation was repeated until the resulting aqueous solution of the organic phase washing had a neutral pH. The separated organic phase was desolventized. The recovered solids weighed 9.3 gr and the analysis of their composition showed 42.0% of free sterols and 14.6% of free fatty alcohol; this means a rise of sterols of almost 20% and fatty alcohols, 25%.

Example 7

Distillation of neutralized tall oil in a short path distillation column

10 gr of neutralized tall oil (initial acid number 141) obtained as it is described in Example 4 were weighed in a 100-ml beaker and dried in an oven at 125 °C for 5 hours, determining a humidity percentage of 30.1% in weight. Then, 25 gr of neutralized and dry tall oil were extracted for 48 hours in a Soxhlet extractor with 200 ml of hexane. The hexane extract was desolventized and 4.9 gr. of the unsaponifiable mass were recovered.

500 kgr. of neutralized tall oil previously analyzed were dried as it is described in Example 2 to a humidity of 1.0 % in weight.

500 gr. of neutralized and dry tall oil were melted at 220°C and they were loaded at the entrance 5 of the equipment feeder 6 shown in Figure 1. Feeder temperature was maintained at 230 °C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 80 °C through a HAAKE thermostated bath. Distillation column jacket temperature was heated at 320 °C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol HT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.07 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 1.5 ml/min.

After processing the whole load, 385.4 gr. of the residue was recovered and an unsaponifiable percentage of 1.8% in weight was determined through extraction with Soxhlet. At the same way, 10 gr. of the residue were weighed, mixed with 50 gr of water and acidified with 2 ml of concentrated sulfuric acid. Centrifuging the mixture at

4000 rpm separated the oily phase that was formed. The organic phase was washed and its acid number was 174.

89.2 gr. of the distillate were recovered from which 25 gr. were weighed, dissolved with 250 gr. of hexane and extracted three times with 30 gr. of an aqueous solution of ethanol at 50 % in weight that was neutralized at pH 7. The aqueous extract was titrated with sulfuric acid 0.01 N in an automatic titrator. The free alkalinity was of 0.3 mgr. of sulfuric acid per distillate gram. Table 3 shows the relative composition of the compounds.

Table 3
Distillate composition in Example 7

Compound	% in weight
3,5-sitostadiene-3-ona	0.6
4-stigmasten-3-ona	0.2
α -sitosterol	0.4
β -sitosterol	6.7
β -sitosterol	18.5
campestanol	1.1
Campesterol	2.0
Cycloartenol	0.4
Docosanol	4.0
Eicosanol	3.3
Ergosterol	0.0
Escualeno	1.2
Fatty alcohol esters	6.5
Sterol esters	14.7
Hexacosanol	0.2
Methylencycloartenol	0.2
Pimaral	0.7
Pimarol	2.0
Stigmasta-3-ona	0.3
Tetracosanol	3.1
Others	33.9

Example 8

Distillation of tall oil pitch

150 gr. of melted tall oil pitch, with an acid number of 108.1, were gradually poured at 155°C in a 250 ml flask provided with a stirring device and reflux condenser

that contained 55 gr. of an aqueous solution of sodium hydroxide at 25% in weight maintained at 90°C. The resulting mixture was maintained at reflux for five hours.

50 gr. of the mixture were extracted four times with 80 ml of hexane. The hexane extract was centrifuged at 4000 rpm and desolventized in a rotary evaporator at reduced pressure. 1.0 gr. of the residue was weighed and its acid number was 1.8.

10 gr. of neutralized tall oil pitch were weighed in a 100-ml beaker and they were dried in an oven at 125 °C for 5 hours, determining a humidity percentage of 22.1% in weight. Then, 25 gr. of the neutralized and dry tall oil pitch were extracted for 48 hours in a Soxhlet extractor with 200 ml of hexane. The hexane extract was desolventized and 10.4 gr. of unsaponifiable mass were recovered.

500 kgr of the analyzed tall oil pitch were dried to a humidity of 1.0% in weight, according to the described procedure in Example 2.

500 gr. of neutralized and dry tall oil were melted at 220°C and they were loaded at the entrance 5 of the equipment feeder 6 shown in Figure 1. Feeder temperature was maintained at 230 °C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 80 °C through a ILAAKE thermostated bath. Distillation column jacket temperature was heated at 320 °C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol HT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.07 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 1.5 ml/min.

After processing raw materials, 305.6 gr. of the residue was recovered and an unsaponifiable percentage of 4.7% in weight was determined through extraction with Soxhlet. At the same way, 10 gr. of the residue were weighed, mixed with 50 gr. of water and acidified with 2 ml of concentrated sulfuric acid. Centrifuging the mixture at 4000 rpm separated the oily phase. The organic phase was washed and its acid number was 175.8.

194.3 gr. of the distillate were recovered from which 25 gr. were weighed, dissolved with 250 gr. of hexane and extracted three times with 30 gr. of an aqueous solution of ethanol at 50% in weight that was neutralized at pH 7. The aqueous extract was titrated with sulfuric acid 0.01 N in an automatic titrator. The free alkalinity was of 0.2 mgr. of sulfuric acid per distillate gram.

Example 9

Unsaponifiable fractionation in short path distillation column

500 gr. of distillate produced according to Example 7 were weighed, melted at 100°C and loaded to the feeder of the short path distillation device shown in Figure 1. Feeder temperature was maintained at 100°C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 70°C through a HAAKE thermostat bath. Distillation column jacket temperature was heated at 140°C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol HT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.05 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 3.0 ml/min.

215.5 gr. of the distillate, mainly composed by fatty alcohols, were recovered. Sterol percentage in the distillate current was of 3.9% in weight. Table 4 shows the relative composition of fatty types of alcohol in the condensing:

Table 4
Relative purity of fatty alcohol

Compound	% Relative
Eicosanol	6.2
Docosanol	51.4
Tetracosanol	30.7
Hexacosanol	1.5
others	10.2

Distillation bottom was collected and loaded again in the feeder of the short path distillation column. Feeder temperature was maintained at 140 °C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 130 °C through a HAAKE thermostat bath. Distillation column jacket temperature was heated at 230 °C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol IIT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.05 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 3.0 ml/min.

203.2 gr. of distillate with a sterol content of 66.1% in weight were recovered. Table 5 shows the relative composition of sterols:

Table 5
Relative purity of sterols

Compound	% Relative
β -Sitosterol	74.6
β -Sitostanol	23.1
Campesterol	2.1
others	0.2

Example 10

Obtaining of a high purity sterol concentrate

100 gr. of distillate produced according to Example 9, which contained 66.1% in weight of sterols, were weighed, melted at 120°C and loaded to the feeder of the short path distillation device shown in Figure 1. Feeder temperature was maintained at 120 °C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 50°C through a HAAKE thermostat bath. Distillation column jacket temperature was heated at 120 °C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol HT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.1 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 3.0 ml/min.

66.0 gr. of the residue with a sterol content of 90.2% in weight were recovered and loaded again in the feeder of the short path distillation column. Feeder temperature was maintained at 150 °C through circulation of thermal oil. Condenser temperature 3 remained at 130°C through a HAAKE thermostat bath. Distillation column jacket temperature was heated at 245 °C through circulation of thermal oil provided from the heating bath 12 in Figure 1. Castrol IIT-5 was used as thermal oil.

Equipment pressure was maintained at 0.05 mbar through a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump. Rollers rotated at 150 rpm and the average feeding was 3.0 ml/min.

57.4 gr. of distillate with a sterol content of 96.1% in weight were recovered. Table 6 shows the relative composition of sterols:

Table 6
Relative purity of sterols

Compound	% Relative
β -Sitosterol	72.1
β -Sitosteranol	24.2
Campesterol	2.5
Others	1.2

Example 11

Fractionation of unsaponifiables in a vigreux column

331.6 gr. of distillate produced according Example 7 were weighed in a 500-ml flask provided with a thermometer holder that controls the bottom temperature connected to a vigreux column, elaisen, condenser, elbow and collector that are united to a Leybold Heraeus vacuum pump, model Trivac, type D2A/WS provided with a diffusion pump.

Distillation was carried out at a constant pressure of 0.1 mbar. Table 7 shows the distillates at different temperatures:

Table 7
Fractions of distillate of Test 11

Distillate fraction	Bottom °C	Top °C	Distillate mass (gr.)	Sterol % in weight
1	209	169	136.6	2.34
2	243	202	56.4	29.30
3	265	215	34.9	58.3
4	288	218	1.9	82.3
5	330	236	77.9	53.4
Residue	--	--	23.6	12.6

5. - Description of the analysis

Chromatographic analysis of the unsaponifiable substance

The identification of the unsaponifiable substance components and the unsaponifiable substance fractions obtained according to the procedure of the present invention was carried out through a gaseous capillary chromatography. The chromatographic method used is the result of an extensive survey about the more convenient conditions and techniques for determining the different components in the unsaponifiable substance and its distilled fractions.

a) Chromatographic operation parameters

Hewlett Packard chromatographer, model HP 5890, series 2,
capillar column HP-5, 30 m long, 0.32 mm diameter, 0.25 mm film
Furnace temperature : 300°C (isotherm)
Injector temperature : 320°C
Detector temperature : 320°C
Carrier flux (He) : 0.92 ml/min
Split : 60:1
Program : 15 min

Injection : 0.5 μ l

b) Sample preparation

- Accurately weigh 0.1 mgr, 100 mgr. of sample
- Dissolve in 25 ml of tetrahydrofuran (THF)
- Add 500 μ l of this solution in a silanization vial
- At the same time, precisely weigh 0.1 mgr, 50 mgr of 5 β -colest-3 α -ol
- Dissolve in 100 ml of n-propanol
- Add in the tube 500 μ l of the 5 β -colest-3 α -ol solution
- Dry under nitrogen atmosphere
- Add 300 μ l of Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamida (BSTFA)
- Add 300 μ l of pyridine
- Maintain the solution at 70 °C for 10 minutes
- Dry under inert atmosphere
- Dissolve with 500 μ l of THF

Note: The reagents must have an analytic grade.

c) Calculations

- Record the area of the compound of interest
- Record the area of 5 β -colest-3 α -ol
- Calculate the weight percentage of the compound of interest through the following formula:

$$\% X = \frac{A_x \cdot M_p}{A_p \cdot M_m} \cdot 100$$

Where, X : percentage in weight of the compound of interest

A_x : chromatographic area of the compound of interest

M_p : pattern added mass (5 β -colest-3 α -ol)

A_p : pattern chromatographic area (5 β -colest-3 α -ol)

M_m : sample added mass

4. Brief Description of Drawings

Figure 1 shows a short path distillation column provided with a sump per-distributor that is used in the present invention.

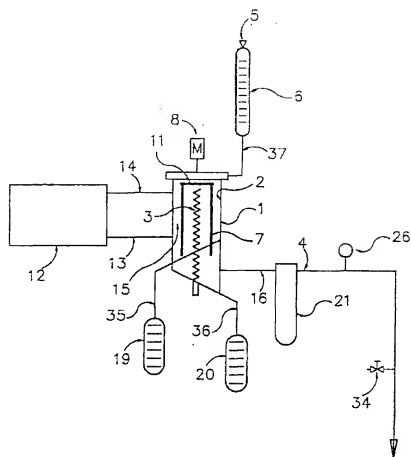


FIGURE -1

1. Abstract

Objective:

To provide a method for the efficient separation of soaps from black-liquor soaps or skimmings, including sterol esters and fatty alcohol.

Constitution:

Process for the efficient separation of soaps from black-liquor soaps and tall oil, which consists in the dehydration of the raw material, melting and distillation in a short path distillation column.

2. Representative Drawing Figure-1